PHYSIK UND CHEMIE.

NEUE FOLGE. BAND 65.

1. *Ueber Diffusion
von Gasen durch wasserhaltige Gelatine;
von August Hagenbach.*

Unter „Diffusion“ von Gasen fasst man eine grössere Anzahl von Erscheinungen zusammen. Erstens versteht man darunter das sich Mischen zweier Gase, zweitens gehört hierzu das Durchdringen der Gase durch poröse Körper (zum Unterschiede auch Transfusion genannt), und drittens das Wandern von Gasen in absorbirenden festen oder flüssigen Körpern, die nach unseren Vorstellungen keine Porosität besitzen.

Für die Transfusion ist von Graham das bekannte Gesetz aufgestellt worden, dass sich die Diffusionsgeschwindigkeiten zweier Gase umgekehrt verhalten wie die Quadratwurzeln aus den Dichten. Dies Gesetz ist jedoch nicht genau richtig, dabei spielt noch die Reibung der Gase eine Rolle. Später ist nun dies Gesetz von Exner¹⁾ auch auf die Diffusion von Gasen durch absorbirende Flüssigkeiten ausgedehnt worden und zwar so, dass die Diffusionsgeschwindigkeiten zweier Gase sich verhalten direct wie die Absorptionscoefficienten und indirect wie die Quadratwurzeln aus den Dichten. S. v. Wroblewski²⁾ suchte dies Gesetz auch für Kautschuk zu beweisen und findet dasselbe annähernd bestätigt, jedoch haben die specifisch leichteren Gase grössere Constanten als das Gesetz besagt.

Für die Verbreitung eines Gases in einem absorbirenden Medium gilt das Fick'sche³⁾ Gesetz; es sagt aus, dass das Gas nach denselben Gesetzen wie die Wärme fortschreitet, gleichgültig ob der Körper fest, flüssig oder in einem dazwischen liegenden Zustand ist.⁴⁾ Hierauf gründet sich die eine Be-

1) F. Exner, Pogg. Ann 155. p. 321 u. 443. 1875; Sitzungsber. d. k. Gesellsch. d. Wissensch. zu Wien 75. 1877.

2) S. v. Wroblewski, Wied. Ann. 8. p. 29. 1879.

3) Fick, Pogg. Ann. 94. p. 59. 1854.

4) S. v. Wroblewski, Wied. Ann. 2. p. 481. 1877.

stimmung der Diffusionscoefficienten. Man lässt ein Gas in eine lange Flüssigkeitsschicht eindringen und bestimmt die in gewissen Zeiten verschwundenen Gasvolumina. Solche Versuche sind von J. Stefan¹⁾ und kürzlich von Hüfner²⁾ angestellt worden. Nach dieser Stefan'schen Methode lassen sich aber aus praktischen Gründen nur Experimente mit rasch diffundirenden Gasen anstellen, denn es können nur sehr kleine Diffusionsflächen benutzt werden, da sonst durch Dichteänderungen Strömungen entstehen, welche den regelmässigen Verlauf der Diffusion stören und meistens vollkommen verdecken.

Ausserdem lassen sich die Diffusionsgeschwindigkeiten auch so bestimmen, dass man das Gas durch eine relativ dünne Flüssigkeitsschicht hindurchgehen lässt und die Volumina bestimmt, welche in gleichen Zeiten durch dieselbe Schicht hindurchgehen. In diesem Falle hat man es mit einem stationären Zustande zu thun; es tritt ebensoviele Gas auf der einen Seite in die Schicht ein, wie auf der anderen aus, wenn dafür gesorgt wird, dass durch Gleichhalten von Druck und Temperatur der Sättigungszustand der Flüssigkeitsschicht constant bleibt. Nach dieser Methode ausgeführt sind hauptsächlich die Arbeiten von F. Exner³⁾ zu nennen, der den Durchgang der Gase und Dämpfe durch Seifenlamellen studirt hat. Auf die eine Seite der Lamelle brachte er eine beschränkte Gasmenge und wartete den Endzustand ab. Aus der Volumverringering erhielt er das Verhältniss der Diffusionsgeschwindigkeiten des Gases gegen Luft. Aus diesen Versuchen gelang es ihm, das schon genannte Gesetz abzuleiten, nämlich, dass die sich austauschenden Volumina sich verhalten wie $\alpha/\sqrt{d}$, wenn α den Absorptionscoefficient und d die Dichte des Gases bedeuten. Definirt man nun den Diffusionscoefficienten K

$$K = \frac{v}{\alpha},$$

wo v das in einem Tag durch die Fläche eins (1 cm^2) und die Schichtdicke eins (1 cm) diffundirte Gas auf 0° C. und 760 mm Druck reducirt vorstellt, so entspricht K einer Leitfähigkeit,

1) J. Stefan, Sitzungsber. d. k. Gesellsch. d. Wissensch. zu Wien (II) 77. p. 371. 1879.

2) Hüfner, Wied. Ann. 60. p. 134. 1897.

3) Exner, l. c.; Beibl. 2. p. 198. 1878.

oder einer Beweglichkeit. Setzt man denselben der Absorption umgekehrt proportional, so sagt man damit nur aus, dass diese Bewegung proportional dem Sättigungsunterschied an den beiden Grenzflächen ist, also proportional dem Gefälle in der Schicht.

Die Arbeit von Exner ist von Pranghe¹⁾ nachgemacht worden und die Exner'sche Regel wurde für Seifenlamellen bestätigt gefunden. Anders verhielt es sich aber, wenn er Lamellen aus Leinöl benutzte. Die Abweichungen von den theoretischen Werthen waren weit grösser wie die Versuchsfehler. Zu erwähnen bleibt noch, dass auch Exner eine von dem Gesetze weit abweichende Zahl für Aetherdampf erhielt. Für dickere Flüssigkeitsschichten suchte Hüfner²⁾ das Gesetz zu prüfen. Die grossen Schwierigkeiten, welche bei Diffusion durch dickere Flüssigkeitsschichten durch die Strömungen eintreten, suchte Hüfner dadurch zu umgehen, dass er Wasser auf eine *Hydrophan*platte schichtete, ein poröses Mineral, das die Eigenschaft hat, ohne erheblichen Druck Wasser nicht durchzulassen, und nun das diffundirende Gas von unten zuströmen liess. Mit Ausnahme von Wasserstoff stimmen seine Zahlen sehr gut mit den nach der Exner'schen Regel berechneten überein. Bei der Berechnung der Constanten kommt die Absorption in Betracht. Werden nun aber die Experimente so angestellt, dass auf den beiden Seiten der Flüssigkeit verschiedene Gase sind, sodass also Gegendiffusion vorhanden ist, scheint es mir fraglich, ob der Absorptionscoefficient eines Gases unabhängig ist von der Gegenwart anderer Gase. — Bunsen und Watts³⁾ geben zwar an, dass nur der Partialdruck bestimmend sei und die Gegenwart anderer Gase auf die Absorptionsfähigkeit keinen Einfluss ausübe. Ausserdem scheint es mir geradezu wahrscheinlich, dass eine Wasserschicht mit Ammoniak gesättigt sich diffundirender Luft gegenüber anders verhalte wie eine ammoniakfreie.

Auch in einem anderen Punkte scheinen mir die Versuche von Hüfner nicht ganz einwurfsfrei zu sein. In einer früheren Arbeit⁴⁾ berichtet er über Diffusion von Gasen durch trockenen

1) Pranghe, Inaug.-Diss.; Beibl. 2. p. 202. 1878.

2) Hüfner, l. c.

3) Watts, Anu. der Chem. u. Pharm. III. Suppl. p. 227. 1864 u. 1865.

4) Hüfner, Wied. Ann. 16. p. 253. 1882.

Hydrophan. Das Graham'sche Gesetz wurde nicht genau bestätigt und zwar infolge der Absorption des Gases im Mineral. Bei seinen weiteren Versuchen, wo er die Diffusion von Gasen durch Flüssigkeiten mittels einer Hydrophanplatte bestimmte, wurde die Absorption des Hydrophans ausser Acht gelassen, und doch glaube ich nicht, dass man annehmen darf, dass im Falle der Sättigung des Minerals mit Wasser die Wirkung des Hydrophans auf das Gas verschwindet.¹⁾ Immerhin ist möglich, dass die genannten Punkte zu wenig ausmachen, als dass sie die durch andere Factoren bedingte Fehlergrenze der Beobachtung überschritten.

Es schien mir immerhin noch nicht genügend bewiesen, ob wirklich die Dichte des Gases der einzige Factor für die Grösse der Diffusion sei, oder ob das Graham'sche Gesetz nur annäherungsweise Gültigkeit habe und ich suchte der Lösung dieser Frage durch Versuche näher zu treten.

Hydrophan ist leider ein seltenes Mineral; besonders grössere Stücke, wie sie zu Diffusionsversuchen passend wären, sind nicht zu beschaffen und ich suchte nach einem anderen Mittel. Es schien mir passend, *feste Gelatinelösung* zu nehmen. Gelatinelösung stimmt in ihren Eigenschaften mehr mit einer Flüssigkeit, wie mit einem festen Körper überein. Ueber Diffusion von Salzlösungen durch Gelatine liegen Versuche von Pringsheim²⁾, Hoppe-Seyler³⁾ und Voigtländer⁴⁾ vor. Die Diffusion ging vor sich wie in Wasser. Auch die electrischen Eigenschaften entsprechen denen des Wassers. Eine Arbeit von Tietzen-Hennig⁵⁾ berichtet über die Leitfähigkeit von erstarrter Gelatine, welche Salzlösungen enthält und weist das Resultat auf, dass sie sich verhält wie eine wässrige Salzlösung, die ausserdem noch nichtleitende Masse vertheilt enthält.

Die Gelatine kann somit als Träger des Wassers aufgefasst werden. Für Diffusionszwecke schien mir dieselbe sehr geeignet, einmal, weil man unter allen Umständen frei

1) Der Absorptionscoefficient von CO_2 ist für Hydrophan etwa siebenmal so gross wie für Wasser und für O_2 sogar fünfundzwanzigmal grösser.

2) Pringsheim, Zeitschr. f. physik. Chem. **17**. p. 473. 1895.

3) Hoppe-Seyler, Zeitschr. f. physik. Chem. **19**. p. 411. 1894.

4) Voigtländer, Zeitschr. f. physik. Chem. **3**. p. 313. 1889.

5) Tietzen-Hennig, Wied. Ann. **35**. p. 467. 1888.

ist von Strömungen durch Dichteänderung, die bei Flüssigkeiten kaum zu vermeiden sind. Ferner ist man nicht, wie bei den Hydrophanversuchen an eine kleine Fläche gebunden, sondern man konnte eine passende Dimension wählen. Um sich über die Schwierigkeit der Messungen bei kleinen Flächen klar zu werden, brauche ich nur zu erwähnen, dass bei den Hydrophanversuchen mit den langsam diffundirenden Gasen im Tage nur wenige Zehntel Cubikcentimeter die Schicht passirten. Um 1 Proc. Genauigkeit zu erhalten, müsste man also die Cubikmillimeter messen. Bei nicht zu geringer Concentration der Gelatine kann dieselbe wenigstens bei kleiner Fläche einigen Druck aushalten und ich versuchte deshalb meine Messungen nur mit Druckdifferenz und somit ohne jede Gegen-diffusion auszuführen, wobei also eine Beeinflussung der Absorption durch Gegenwart anderer Gase gänzlich ausgeschlossen ist.

Die Arbeit enthält zuerst einige Vorversuche über den Einfluss der Gelatine und über die Grössenordnung der Diffusion überhaupt. Es folgt dann die Beschreibung des Apparates und der Methode, darauf die Messung der Diffusionsvolumina und der Absorptions-coefficienten. Zum Schluss werden die Constanten berechnet und mit den früheren Beobachtungen verglichen.

Der Apparat.

Es handelt sich darum, zu bestimmen, wie viel Gas reducirt auf 0° und 760 mm Druck bei einer gegebenen Temperatur durch einen Würfel von 1 cm Kante im Tage hindurchwandert. Dazu wurde folgender Apparat construiert.

Eine runde Messingplatte *P* (Fig. 1) von 17 cm Durchmesser war mit ca. 1000 Löchern, deren Durchmesser 0,386 cm

Fig. 1.

betrug, durchbohrt. Die Löcher wurden sämmtlich mit Gelatine gefüllt. Ueber und unter der Platte waren auf weiter unten zu beschreibende Weise Gefässe v_1 und v_2 , von etwas kleinerem Durchmesser wie die Platte, aus starkem Weissblech aufgekittet und dienten dazu, die Gase aufzunehmen. Im unteren Gefäss befand sich das Gas unter normalem Druck, während im oberen ein Unterdruck von einem Drittel bis einer halben Atmosphäre herrschte. Die Druckdifferenz wurde an einem Quecksilbermanometer M , welches die beiden Gefässe verband, mit einem Kathetometer gemessen. Seitlich waren noch zum Füllen der Gefässe zwei Röhren r_1 und r_2 eingeführt. Ein Thermometer T im oberen Gefäss gab Aufschluss über die Temperatur. Die Messung beruhte auf der Constanthaltung der Druckdifferenz. Da oben und unten immer dasselbe Gas eingefüllt war, so diffundirte das Gas von unten nach oben. Um nun die Druckdifferenz constant zu halten, wurde im unteren Gefäss durch Einfliessenlassen von Quecksilber das Volumen verringert. Dazu war v_1 mit einer kleinen Wulff'schen Flasche F durch eine Glasröhre r_3 verbunden. In diese war durch die zweite Oeffnung eine Bürette B eingeführt; dieselbe hatte ich durch Wägung von Quecksilber calibrirt. Der ganze Apparat, mit Ausnahme des Manometers, befand sich in einem Wasserbade von constanter Temperatur.

Bevor ich zu der eigentlichen Beschreibung der Versuche übergehe, sei es mir noch gestattet, einige Bemerkungen über die Zusammensetzung des Apparates zu machen. Die Gelatine wurde dadurch hergestellt, dass eine gewogene Menge Wasser erwärmt wurde und darin eine je nach der gewünschten Concentration bestimmte Gewichtsmenge der im Handel käuflichen Gelatine gelöst wurde. Die Lösung wurde im Heisswassertrichter bei ca. 90°C . filtrirt. Sie war stets klar und zeigte eine leichte gelbliche Färbung. Um die Platte zu füllen, wurde dieselbe in die Lösung hineingelegt, sodass sie vollkommen untertauchte. Dabei musste darauf geachtet werden, dass sich in den Löchern nirgends Luftblasen festsetzten. Nach dem Erkalten wurde die ganze Masse losgelöst und die über die Platte überstehende Masse mit einem Messer abgeschabt. Die Unregelmässigkeiten in der Oberfläche, welche durch diese Procedur entstanden, wurden durch ein leichtes

Erwärmen mit dem Bunsenbrenner wieder entfernt, sodass die Gelatine ein glattes und vollkommen homogenes Aussehen hatte. Um die beiden Gefässe v_1 und v_2 festzukitten, war in den Rand der Platte auf beiden Seiten eine Rinne genau vom Durchmesser der Gefässe eingedreht worden. Bevor nun die Platte mit Gelatine gefüllt wurde, erwärmte man die Platte so stark, dass ein Wachscolophoniumkitt daran zerfloss. Die beiden Rinnen wurden mit diesem Kitt ausgefüllt. Hierauf wurde die Gelatine eingefüllt und nun brauchten bloss die Gefässe so stark erhitzt zu werden, dass beim Aufdrücken der Kitt an denselben zum Schmelzen kam. Möglichst rasch wurde das Gefäss unter Wasser abgekühlt, damit die bei ca. 32° schmelzende Gelatine in den nächstliegenden Löchern nicht zum Schmelzen kam. Mit einer solchen Kittung habe ich einmal über sechs Wochen gearbeitet, ohne je eine Undichtigkeit zu haben. Die Glasröhren und Thermometer wurden in eingelöthete Messingröhren mit Siegelack festgekittet.

Methoden und Berechnung der Resultate.

Denken wir uns in Fig. 1 das obere Gefäss v_2 sehr gross, dann wird das austretende Gas den Druck in demselben nicht verändern. Diffundirt nun aus dem unteren Gefäss eine bestimmte Menge a heraus, so wird unten dadurch der Druck vermindert. Fülle ich in F' dasselbe Volumen Hg wieder zu, so ist der alte Druck wieder hergestellt. Das Quecksilbervolumen würde mir direct das Volumen des diffundirten Gases angeben. Da nun aber das obere Gefäss ungefähr dieselbe Dimension besitzt wie das untere, so wird durch das austretende Gas oben der Druck vermehrt; es fragt sich nun, wie viel Quecksilber muss ich unten zufügen, damit der Ueberdruck constant bleibt. Nehmen wir an, das Gas unten stehe unter dem Drucke p_1 . Verschwindet unten die Gasmenge a , so ist unten der Druck $p_1 - p_1(a/v_1)$, wenn ich mit v_1 das Volumen unten bezeichne. Tritt oben die Gasmenge a aus, so kommt sie unter den Druck p_2 (so nenne ich den Druck oben), wird also oben das Volumen $a(p_1/p_2)$ einnehmen. Dies Volumen erzeugt oben einen Ueberdruck von

$$p_2 - \frac{a \frac{p_1}{v_1}}{v_2},$$

wenn v_2 das obere Volumen vorstellt. Ich muss also soviel Gas oder vielmehr soviel Hg zufügen, um einerseits das verschwundene Volumen unten zu ersetzen und andererseits den Ueberdruck, der von oben auf das Manometer wirkt, aufzuheben. Bezeichne ich mit q die eingefüllte Quecksilbermenge, dann ist

$$\frac{q}{v_1} p_1 = p_2 \frac{a \frac{p_1}{p_2}}{v_2} + \frac{a}{v_1} p_1,$$

woraus

$$q = a \frac{v_1 + v_2}{v_2},$$

oder

$$a = q \frac{v_2}{v_1 + v_2}.$$

Diese letzte Gleichung sagt mir aus, dass ich die Quecksilbermenge, die ich einfüllen muss, wenn constanter Ueberdruck herrscht, multipliciren muss mit dem Verhältniss $v_2/(v_1 + v_2)$, um die diffundirte Menge zu erhalten. Ich bemerke hier gleich, v_1 ist nun nicht constant, sondern es verkleinert sich durch Einfüllen von Hg beständig, deshalb nehme ich für die Berechnung den Mittelwerth aus Anfangs- und Endvolumen. Das Endvolumen konnte leicht dadurch gefunden werden, dass das Volumen des eingefüllten Hg substrahirt wurde. Das Quecksilbervolumen betrug immer nur einen kleinen Bruchtheil vom Gesamtvolumen.

Die diffundirte Menge ist proportional der Druckdifferenz h , denn sie ist proportional dem Sättigungsunterschied an den beiden Grenzfächen. Demnach kann ich die unter h diffundirte Menge leicht umrechnen auf den Ueberdruck von 1 Atm. durch Multiplication mit $760/h$. Ferner ist sie auf den Querschnitt (1 cm^2) und die Dicke (1 cm) umzurechnen, also noch zu multipliciren mit l/Q , wenn l die Dicke und Q den Querschnitt bezeichnen. Ausserdem ist die Gasmenge auf 0° und 760 mm Druck zu reduciren, was durch Multiplication mit $p_1/(1 + \alpha t)$ 760 geschieht. Ich brauche also noch die Grösse p_1 . Der Druck im unteren Gefäss war zu Beginn stets Barometerdruck, der Druck des Gases also $b - T$, wenn T die herrschende Tension vorstellt. Während des Versuches wächst innen der Druck aber an und zwar um eine zu berechnende Grösse. Wenn a diffundirt ist, ist der Druck gleich

$$p_1 + p_2 \frac{a \frac{p_1}{p_2}}{v_2},$$

denn das zweite Glied stellt den Ueberdruck im oberen, als auch im unteren Gefäss dar. Der Enddruck ist also

$$p_1 \left(1 + \frac{a}{v_2} \right)$$

und das Mittel aus Anfangs- und Enddruck

$$p_1 = (b - T) \left(1 + \frac{a}{2 v_2} \right).$$

Dieses Correctionsglied beträgt im Durchschnitt 1—2 Proc. Bezeichne ich noch mit m die Anzahl Minuten, die vergehen bis q eingefüllt ist bei constantem h , so finde ich für die in einem Tag durch den Cubus (1 cm³) bei 1 Atm. Ueberdruck diffundirte Gasmenge v , reducirt auf 0° und 760 mm Druck,

$$v = q \frac{v_2}{v_1 + v_2} \frac{(b - T) \left(1 + \frac{a}{2 v_2} \right)}{(1 + a t) 760} \frac{l}{Q} \frac{760}{h} \frac{1440}{m},$$

wo 1440 die Anzahl der Minuten im Tage ist.

Nach dieser Formel sind die später gegebenen Resultate berechnet. T ist die Tension des Wasserdampfes und nicht der Gelatine, denn es wurde stets dafür gesorgt, dass oben und unten etwas Wasser vorhanden war. Ist das nicht der Fall, so giebt die Gelatine bei den unvermeidlichen Temperaturschwankungen bei Erwärmung von der Oberfläche Wasser ab und bildet an der Oberfläche eine harte Haut, welche den Diffusionsvorgang sehr stört, denn der Ausgleich des Wassergehaltes in der Gelatine geht nur äusserst langsam vor sich. Trotz der Gegenwart von Wasser hatte sich die Gelatine nur sehr wenig an Volumen vergrössert.

Die *Constanten* des Apparates wurden folgendermaassen bestimmt.

Die Dicke der Diffusionsschicht l wurde mit dem Sphärometer gemessen. Addirt wurde noch eine dünne Wasserschicht, die darauf lagerte und 1 mm betrug,

$$l = 1,2 \text{ cm.}$$

Der Querschnitt wurde durch Summation der Querschnitte der einzelnen Löcher bestimmt. Sämmtliche Löcher waren mit demselben Bohrer auf der Drehbank gebohrt worden. Die Durchmesser der Löcher wurden mit einem Comparator (Zeiss'sche Construction) gemessen. Da zuerst auf beiden Seiten der Platte eine ziemliche Differenz der Durchmesser vorhanden war, so wurden die Löcher von der anderen Seite nochmals nachgebohrt und ergaben dann ziemlich denselben Werth. Als mittlerer Durchmesser für eine Bohrung wurde gefunden $2r = 3,859$ mm. Daraus berechnet sich die Fläche

$$Q = r^2 \pi \cdot n,$$

wenn n die Anzahl der Löcher = 956 ist

$$Q = 110,25 \text{ cm}^2.$$

Die Volumina v_1 und v_2 wurden durch Auswägen mit Wasser bestimmt:

$$(\text{Anfangsvol.}) \quad v_1 = 411 \text{ cm}^3,$$

$$v_2 = 481 \text{ cm}^3.$$

Vorversuche.

Bevor ich den eben beschriebenen Apparat construirte, musste ich mich durch Vorversuche überzeugen, in welcher Grössenordnung die Diffusion von Gasen in Gelatine lag, da bis jetzt darüber keine Untersuchungen angestellt worden sind. Es war ja zu erwarten, dass sie nicht allzu

Fig. 2.

verschieden von der in Wasser sei, aber immerhin war anzunehmen, dass der Widerstand der Gelatine etwas grösser sein würde. Ausserdem musste ich untersuchen, ob und wie die Diffusion von der Concentration der Gelatine abhängig ist und welche Concentration nöthig ist, damit die Gelatine etwa eine halbe Atmosphäre Druck aushalten kann, ohne durchzubrechen, und welche Druckfläche gewählt werden muss.

Wegen ihres relativ grossen Absorptionscoefficienten ist Kohlensäure für Diffusionszwecke bequem. Dazu kommt noch, dass gerade mit CO_2 die meisten Bestimmungen ausgeführt sind und somit ein Vergleich am leichtesten zu ziehen ist.

Eine Holzplatte *P* (Fig. 2) durchbohrte ich mit etwa 200 Löchern von einem Durchmesser von etwa 5 mm und füllte sie mit Gelatine. Sie wurde in ein Blechgefäß *B* dicht eingesetzt. Aus dem Gefäß führte eine Röhre *r*, an die eine Capillare *C* mit einem Flüssigkeitsfaden *F* festgemacht war. Das Gefäß wurde mit CO_2 gefüllt und die Verschiebung des Fadens beobachtet. Anfangs war die Bewegung des Fadens eine relativ rasche, wurde aber immer langsamer, bis die Geschwindigkeit constant war. Der stationäre Zustand ist erst vorhanden, wenn oben ebensoviel CO_2 austritt, wie unten in die Gelatine eintritt. Bis die Sättigung vollkommen ist, verschwindet die CO_2 unten rascher. Die Gegendiffusion von Luft ist unbedeutend, denn nach Exner vertauschen sich etwa 50 Volumina CO_2 gegen 1 Volumen Luft. Die Platte füllte ich mit verschiedenen Concentrationen von Gelatine und bestimmte die Geschwindigkeiten des Flüssigkeitsfadens. Nehme ich als Vergleich mit Wasser den Zahlenwerth von Stefan ($k = 1,38$), so verhalten sich, wenn ich die Geschwindigkeit für reines Wasser = 1 setze, die Geschwindigkeiten für die verschiedenen Concentrationen wie folgt:

Concentration der Gelatine	Relative Geschwindigkeiten
0	1
10 %	$\frac{1}{1,4}$
15	$\frac{1}{1,5}$
20	$\frac{1}{1,7}$

Die Zahlen zeigen, dass jedenfalls ein Einfluss der Gelatine vorhanden ist, dass er aber ein mässiger ist. Die Zahlen machen keinen Anspruch auf Genauigkeit, sie sollen nur zur Orientirung dienen.

Um zu prüfen, welchen Druck Gelatine aushalten kann, wurden Glasröhren von verschiedenen Durchmessern und mit verschieden concentrirter Gelatine gefüllt und an die Wasserstrahlpumpe gesetzt, alsdann der Druck abgelesen, bei dem die Gelatine durchriss. Für geringe Concentrationen war die Halt-

barkeit äusserst gering. Bei der 20 proc. Gelatine konnte eine Schicht von 1 cm Dicke und 4 mm Durchmesser immerhin eine halbe Atmosphäre aushalten. Dies gab mir auch das Maass für meinen definitiven Apparat.

Diffusionsversuche.

Kohlensäure.

Um die ganze Art der Untersuchung klar zu machen, will ich einen Versuch, der mit CO_2 angestellt worden, etwas ausführlicher beschreiben. Der Apparat wurde zusammengestellt und die Luft durch längeres Durchleiten von Kohlensäure verdrängt. Im oberen Gefäss wurde der Druck mittels einer Wasserstrahlpumpe, die mit dem Hahn H_3 in Verbindung gesetzt werden konnte, um etwa 30 cm Hg vermindert, was am Manometer gemessen wurde. Nun blieb der Apparat sich selbst überlassen. Anfänglich diffundirte von beiden Seiten CO_2 in die Gelatine hinein, während die absorbirte Luft austrat, da sie keinen Gegendruck fand. Nach einigen Stunden wurde der Apparat von neuem mit dem CO_2 -Entwicklungsapparat in Verbindung gesetzt, einerseits um die ausgetretene Luft herauszuschaffen, und andererseits um den Druck, der durch die Absorption auf beiden Seiten gesunken war, wieder herzustellen. Mit dem Messen konnte erst begonnen werden, wenn die Gelatine vollständig gesättigt war, erst dann diffundirte unten genau dieselbe Quantität hinein, wie oben heraus. Gewöhnlich konnte erst am dritten Tage gemessen werden; während dieser Zeit musste aber immer der Druck auf beiden Seiten constant gehalten werden, da ja der Sättigungszustand vom Drucke abhängig ist. Ab und zu wurde unten wieder Gas eingefüllt und oben weggepumpt. Ich führte dies hier etwas ausführlicher aus, weil es ziemliche Schwierigkeiten bietet, den Apparat in den richtigen Zustand zu bringen. Um sich nun zu überzeugen, ob die Durchgangsgeschwindigkeit constant sei, machte man von Zeit zu Zeit Messungen; ergaben sie constante Werthe, so konnte mit der Versuchsreihe begonnen werden.

Ein Kathetometer, welches in ca. 2 m Entfernung aufgestellt war, wurde auf den oberen Meniscus des Manometers

eingestellt. Darauf wurde 1 cm³ Hg in *F* eingefüllt und also ein kleiner Ueberdruck erzeugt.

Die Zeit, die verfloss, bis dieser Ueberdruck wieder verschwunden war, wurde notirt. Dies wurde nun beliebig oft wiederholt. Da die Versuche öfters längere Zeit in Anspruch nahmen, so konnte nicht jedesmal die Zeit abgelesen werden, es wurde aber immer dafür gesorgt, dass sich der Druck nie stark änderte. Man suchte die Druckdifferenzen immer möglichst zu compensiren. Es muss hier noch betont werden, dass beim Einfüllen von 1 cm³ Hg der Druck unten und oben sich nur etwas mehr wie 1 mm änderte, also einen sehr kleinen Bruchtheil der ganzen Druckdifferenz von meistens über 300 mm.

Bevor ich die Zahlen für CO₂ angebe, muss ich noch Angaben über die Reinheit des Gases machen. Es ist klar, dass nicht jede Verunreinigung des Gases gleich viel ausmacht, sondern sehr störend sind nur Beimengungen, welche einen sehr verschiedenen Absorptionscoefficienten haben, d. h. diejenigen Gase, welche mit einer sehr verschiedenen Geschwindigkeit die Gelatine durchdringen.

CO₂ untersuchte ich durch Absorption mit Natronlauge auf Reinheit. Sie wurde in einem Kipp'schen Apparat aus Marmor und chemisch reiner Salzsäure dargestellt und vor dem Einfüllen durch eine Waschflasche geleitet. In einer calibrirten Röhre wurden 200 cm³ über Hg aufgefangen. Nach der Absorption durch NaOH blieb unter einem Druck von einer halben Atmosphäre weniger wie 1/2 cm³ übrig, sodass man sicher sagen kann, dass die Verunreinigungen höchstens 1/3 Proc. betrug. Solche Spuren von Verunreinigungen kommen nicht in Betracht.

Nun lasse ich die Resultate der Diffusionsgeschwindigkeiten folgen. Nach unserer früher abgeleiteten Formel berechnet sich das Volumen

$$v = q \frac{v_2}{v_1 + v_2} \frac{(b - T) \left(1 + \frac{q}{2v_2}\right)}{(1 + \alpha t) 760} \frac{760 \cdot l \cdot 1440}{h \cdot Q \cdot m}.$$

Zuerst lasse ich die Ablesungen von *m* (Minuten) folgen für 1 cm² eingefülltes Hg (*q* = 1).

q Anzahl der eingefüllten $\text{cm}^3 \text{ Hg}$	Diffusionszeit m	$\frac{m}{q}$
6	125	20,83
1	22	22,0
1	22	22,0
2	41	20,5
2	41	20,5
5	106	21,2
8	165	20,63
25	522	

Es mussten während 522 Minuten 25 $\text{cm}^3 \text{ Hg}$ eingefüllt werden, um den Druck h constant zu halten.

Für 1 $\text{cm}^3 \text{ Hg}$ $522 : 25 = 20,88 \text{ m}$.

Die anderen Grössen sind

v_1	v_2	$\frac{v_2}{v_1 + v_2}$	$\log \frac{(b-T)}{(1+\alpha t) 760}$	$\log \left(1 + \frac{q}{2 v_2}\right)$	h	l
393	481	0,554	9,9683—10	0,0099	356	12
		Q	b	$t \text{ (Temp.)}$	m	
		110 cm^2	760	15°	20,88	

Diese Grössen eingesetzt in die obige Gleichung führen zum Resultate:

$$v = 0,845 \text{ cm}^3.$$

Stickoxydul.

Ganz analog wie mit CO_2 wurde mit den anderen Gasen verfahren. Der Apparat wurde nicht auseinander genommen, nichts an der Gelatineschicht geändert, sondern die CO_2 wurde nur zuerst durch Luft und diese wieder durch Stickoxydul (N_2O) verdrängt. Es braucht wohl kaum gesagt zu werden, dass man der absorbirten CO_2 Zeit liess, heraus zu diffundiren.

Das Stickoxydulgas wurde durch Erhitzen von reinem Ammoniumnitrat hergestellt. Die Analyse wurde im Eudiometer ausgeführt durch Zufügen von Wasserstoff.

Die Reaction geht nach der Formel:

	Stand des Hg-Meniscus	Druck	Reducirtes Volumen auf 0° u. 760
H	22,1	280	13,9
H + N ₂ O	27,1	218	19,3
Nach der Explosion	21,8	272	13,9

Es waren enthalten

$$19,3 - 13,9 = 5,4 \text{ cm}^3 \text{ N}_2\text{O}.$$

Es verschwanden

$$19,3 - 13,9 = 5,4 \text{ cm}^3.$$

Die Analyse ergibt also keine Verunreinigungen.

II. Analyse.

	Stand des Hg-Meniscus	Druck	Reducirtes Volumen auf 0° u. 760
H	14,0	354	7,4
N ₂ O + H	23,3	253	15,5
Nach der Explosion	15,7	329	8,8

Es sollten verschwinden

$$15,5 - 7,4 = 8,1 \text{ cm}^3.$$

Es verschwanden

$$15,5 - 8,8 = 6,7 \text{ cm}^3.$$

Es war nicht genügend Wasserstoff vorhanden gewesen.
Wasserstoff wird zugefügt,

	Stand des Hg-Meniscus	Druck	Reducirtes Volumen auf 0° u. 760
H	19,8	298	12,0

aber es ist nicht möglich, durch den Funken eine Explosion hervorzurufen. Nach Angabe von Bunsen¹⁾ wird Knallgas zugefügt.

1) Bunsen, Gasometrische Methoden, 2. Aufl. 1877.

	Stand des Hg-Meniscus	Druck	Reducirtes Volumen auf 0° u. 760
HO ₂	26,2	235	18,6
Nach der Explosion	17,9	303	10,7

Das Knallgasvolumen betrug 6,6 cm³.

Es waren aber verschwunden 18,6 – 10,7 = 7,9, also noch 1,3 cm³ N₂O.

Im ganzen waren demnach 6,7 + 1,3 = 8,0 cm³ verschwunden und es sollten 8,1 cm³ verschwinden, also auch diese Analyse spricht für sehr grosse Reinheit des Gases.

Die Diffusionsversuche ergaben:

q Anzahl der cm ³ Hg	Diffusions- zeit m	$\frac{m}{q}$
8	317	39,6
2	64	32,0
1	39	39,0
1	31	31,0
1	29	29,0
4	130	32,0
6	210	35,0
6	220	36,6
18	750	41,7
47	1790	

Das Mittel ergibt

$$1790 : 47 = 38,08 \text{ } m \text{ für } 1 \text{ cm}^3 \text{ Hg.}$$

v_1	v_2	$\frac{v_2}{v_1 + v_2}$	$\log \frac{(b-T)}{(1+\alpha t) 760}$	$\log \left(1 + \frac{\alpha}{2 v_2} \right)$	h	l
376	481	0,561	9,9674–10	0,0149	317	12

Q	t	m	b
110	14,0°	38,08	765

Hieraus

$$v = 0,509.$$

Wasserstoff.

Der Wasserstoff wurde aus chemisch reinem Zink und verdünnter reiner Schwefelsäure unter Zusatz von etwas Platinchlorid entwickelt und gewaschen. Die Analyse wurde wieder im Eudiometer ausgeführt.

	Stand im Eudiometer	Druck	Reducirtes Volumen auf 0° u. 760
O	24,6	274	12,07
O + H	31,4	183	18,27
Nach der Explosion	18,6	306	8,74

Durch die Explosion waren verschwunden

$$18,27 - 8,74 = 9,53 \text{ cm}^3.$$

Wasserstoff war enthalten

$$18,27 - 12,07 = 6,20 \text{ cm}^3.$$

Es sollten verschwinden

$$6,20 + 3,10 = 9,3 \text{ cm}^3.$$

Die Analyse stimmt soweit, dass grössere Verunreinigungen nicht möglich sind.

Die Diffusionsmessungen ergaben folgende Werthe:

q Anzahl der cm ³ Hg	Diffusions- zeit m	$\frac{m}{q}$
5	1560	312
4	1260	315
9	2820	

Im Mittel für 1 cm³ Hg

$$2820 : 9 = 313 \text{ m.}$$

v_1	v_2	$\frac{v_2}{v_1 + v_2}$	$\log \frac{b - T}{(1 + \alpha t) 760}$	$\log \left(1 + \frac{q}{2 v_2} \right)$	h	l
381	481	0,555	9,9730-10	0,0069	360	12

Q	m	b	t
110	313	765	14°

Hieraus

$$v = 0,0565.$$

Schwefelwasserstoff.

Der Schwefelwasserstoff wurde durch Erwärmen von reiner Salzsäure und reinem Schwefelantimon erhalten. Um das Gas auf Reinheit zu untersuchen, wurden etwa 200 cm³ über Quecksilber aufgefangen und dann Natronlauge zugesetzt. Die Absorption war eine fast vollkommene, die nicht absorbirte Menge war unmessbar klein. Ueber die Diffusion geben die folgenden Tabellen Aufschluss.

q eingefülltes Hg-Vol.	Diffusions- zeit m	$\frac{m}{q}$
6	33	5,50
23	180	5,66
12	66	5,50
9	51	5,66
8	49	6,12
21	132	6,28
23	138	6,00
102	599	

Im Mittel für $q = 1$

$$599 : 102 = 5,87 \text{ m.}$$

v_1	v_2	$\frac{v_2}{v_1 + v_2}$	$\log \frac{b - T}{(1 + \alpha t) 760}$	$\log \left(1 + \frac{q}{2 v_2} \right)$	h	l
336	481	0,588	9,9616—10	0,0314	298	12

Q	m	b	t
110	5,87	750	15,5

$$v = 3,96 \text{ cm}^3.$$

Sauerstoff.

Der Sauerstoff wurde aus einer Bombe entnommen und ist anerkannt rein. Ich habe ihn keiner Analyse unterzogen; der Sicherheit halber habe ich zum Schluss mit electrolytischem Sauerstoff nachgefüllt.

Die Messungen ergaben:

q	m	$\frac{m}{q}$
14	1020	73
13	1295	99
6	510	85
12	930	77
18	1440	81

63 5195
Mittel $5195 : 63 = 82,5 \text{ m.}$

v_1	v_2	$\frac{v_2}{v_1 + v_2}$	$\log \frac{b-T}{1+\alpha t) 760}$	$\log \left(1 + \frac{q}{2v_2}\right)$	h	l
361	481	0,5714	9,9703-10	0,0212	329	12

Q	m	b	t
110	82,5	760	14°

$v = 0,230.$

Nochmals

Kohlensäure.

Nachdem nun diese verschiedenen Gase diffundirt waren, musste ich der Sicherheit halber nochmals einen Versuch mit CO_2 ausführen, um nachzuweisen, dass der Widerstand der Diffusionsschicht derselbe geblieben war. Ich füllte also meinen Apparat nochmals mit CO_2 und fand folgendes Resultat.

Ich liess $11 \text{ cm}^3 \text{ Hg}$ einfließen in 196 Minuten; für 1 cm^3
 $196 : 11 = 17,8 \text{ m.}$

v_1	v_2	$\frac{v_2}{v_1 + v_2}$	$\log \frac{b-T}{(1+\alpha t) 760}$	$\log \left(1 + \frac{q}{2v_2}\right)$	h	l
385	481	0,555	9,9703	0,0050	380	12

Q	m	b	t
110	17,8	760	14°

Hieraus

$v = 0,845.$

Der gefundene Werth stimmt zufällig ganz genau mit dem früher bestimmten überein. Er müsste übrigens etwas grösser sein, da die Bestimmung bei 14° gemacht ist, während die frühere bei 15° erfolgte. Immerhin darf aber die Uebereinstimmung eine äusserst gute genannt werden und der Beweis scheint mir geleistet, dass die Gelatine sich während der langen Zeit der Untersuchung nicht geändert hatte und dass sie, trotzdem immer Wasser vorhanden war, jedenfalls nur wenig aufgenommen hatte.

Zum Schluss dieser Beobachtungen muss ich noch eine Messung beifügen. Da sich die Löslichkeit eines Gases mit der Temperatur ändert, so muss auch die Diffusionsgeschwindigkeit proportional dieser Aenderung variiren. Es ist zu dem Ende die Diffusion von CO_2 bei 0°C. bestimmt worden. Statt des Wasserbades wurde ein Eisbad genommen.

Man musste $24\text{ cm}^3\text{ Hg}$ in 375 m einfüllen, um h constant zu halten

$$375 : 24 = 15,62\text{ m für } 1\text{ cm}^3\text{ Hg.}$$

v_1	v_2	$\frac{v_2}{v_1 + v_2}$	$\log \frac{b-T}{(1+\alpha t) 760}$	$\log \left(1 + \frac{\alpha}{1 v_2}\right)$	h	l
340	481	0,586	9,9971-10	0,0100	380	12

Q	m	b	t
110	15,6	760	0°

$$v = 1,383.$$

Wie wir später sehen werden, sind die Absorptionscoefficienten von Gelatine nicht merklich verschieden von denen des reinen Wassers.

Nach Bunsen ist der Absorptionscoefficient für CO_2

$$\text{bei } 0^{\circ} \alpha_0 = 1,7967,$$

$$\text{bei } 14^{\circ} \alpha_{14} = 1,0321.$$

$$\frac{\alpha_0}{\alpha_{14}} = 1,758.$$

Die diffundirten Volumina

$$\frac{v_0}{v_{14}} = \frac{1,383}{0,845} = 1,674.$$

Wir finden also ziemliche Uebereinstimmung. Genaue Uebereinstimmung ist übrigens nicht zu erwarten, da der Diffusionscoefficient noch Function der Temperatur selbst ist.

Ammoniak.

Ammoniak wandert infolge seines sehr grossen Absorptionscoefficienten sehr rasch durch Wasser sowie durch Gelatine. Mit meinem Apparat war es nicht möglich Bestimmungen zu machen, da die Fläche viel zu gross war, ich musste deshalb einen anderen Apparat construiren. Das Ammoniakgas wurde in dem Kolben *K* (Fig. 3) durch Erwärmen von Ammoniaklösung im Wasserbade frei gemacht, und nachdem es die

Fig. 3.

Flasche *F* passiert hatte, wobei das mit übergehende Wasser condensirt wurde, gelangte es in den Behälter *A*, der in einem grossen Wasserbade stand von derselben Temperatur wie das Wasserbad um *F*. In *A* führte noch eine Bürette *B* und ein weiteres Rohr mit dem Diffusionspfropfen *G*. Vor der Gelatine war das Rohr zu einer Kugel aufgeblasen. An dem Knie der Röhre war inwendig noch ein Glasrohr *r*₄ befestigt, dieses reichte bis dicht an die Gelatine heran. Seitlich von *r*₁ war noch ein kleines Manometer angeschmolzen, um den Druck während der Messung constatiren zu können. Um den Apparat fertig zu stellen, wurden zuerst sämmtliche Hähne geöffnet, der Kolben mit Ammoniaklösung erwärmt und Ammoniak durch das ganze System geleitet. Die an der Kugel ange-

schmolzene Ableitungsröhre *a* wurde in Wasser getaucht, um das durchströmende Ammoniak wieder absorbiren zu lassen. Anfangs musste der Ammoniakstrom schwach gehalten werden, da die Absorption in der Gelatine sonst so lebhaft ist, dass sich die Oberfläche zu sehr erwärmte, sodass sie flüssig wurde. Wurde der Gasstrom nur allmählich verstärkt, so war die Erwärmung nicht bedeutend genug, um ein Schmelzen zu verursachen. Nach längerem Durchleiten (2—4 Stunden) war der Sättigungszustand sicher erreicht und es konnte mit dem Messen begonnen werden. Es wurden sämtliche Hähne geschlossen und die Zeit notirt.

Das Ammoniakgas diffundirte durch die Gelatine heraus; in gleichem Maasse wurde Quecksilber zugegossen, sodass das Manometer *M* keine Durchdifferenz anzeigte. Wenn der Versuch glatt verlief, konnte der Bürettenhahn gewöhnlich so gestellt werden, dass andauernd soviel Quecksilber einfloss, wie NH_3 herausdiffundirte; damit hatte man zugleich einen Beweis, dass die Geschwindigkeit constant war, was nur möglich ist, wenn ebensoviel NH_3 in die Gelatine hinein- wie herausgeht.

Bei den anfänglichen Versuchen war die Röhre *r*₄ und die Kugel noch nicht angebracht und es war mir nicht gelungen, die Diffusionsgeschwindigkeit constant zu halten; sie nahm während des Versuches immer etwas ab. Es beruhte offenbar darauf, dass die Ammoniakflüssigkeit etwas Luft gelöst enthält, welche beim Erwärmen ebenfalls frei wurde.

Während des Versuches war nun ein beständiger Strom von Ammoniak nach der Gelatine hin. Die Luft wurde an derselben zurückgehalten, da die Absorption für Luft einige Tausendmal kleiner ist und sammelte sich in dem sehr kleinen Raume vor der Diffusionsfläche an, wodurch der Partialdruck des Ammoniaks beständig verringert wurde. Bei der schliesslichen Einrichtung sank die specifisch schwerere Luft in der Kugel und das zuströmende Ammoniak behielt beständig dieselbe Zusammensetzung.

Das eingefüllte Hg musste vollkommen trocken sein, da sonst bei dem grossen Absorptionscoefficienten Ammoniak von der Feuchtigkeit absorbirt wurde. Man bedenke nur, dass $0,01 \text{ cm}^3 \text{ H}_2\text{O}$ noch $7 \text{ cm}^3 \text{ NH}_3$ löst, also eine sehr merkliche Grösse.

Die Diffusionsfläche wurde aus einer kathetometrischen Messung des Röhrendurchmessers bestimmt. Die Dicke der Schicht wurde so gut wie möglich direct mit einem Maassstabe gemessen. Dieselbe war nicht sehr genau bestimmbar, da die innen liegende Fläche nicht vollkommen eben, sondern infolge der Capillarität immer etwas gewölbt war.

Die Berechnung der Resultate geschieht hier sehr einfach. Das eingefüllte Quecksilbervolumen ist gleich dem ausgetretenen Ammoniakvolumen. Dasselbe ist wie früher auf 0° und 760 mm Druck zu reduciren auf die Einheit des Querschnittes und der Dicke der Gelatine auf den Tag. Die folgende Tabelle giebt die nöthigen Daten. Die Gelatine war auch hier 20 proc. gewählt, damit man den Werth mit den anderen Gasen vergleichen konnte. v bezeichnet wieder die auf den Tag diffundirende Menge auf 0° und 760 mm reducirt.

Temp.	Schicht- dicke	q eingefüllte Hg-Menge	Zeit	b	v reducirtes Volumen	Q
17	1,6	112 cm ³	80 m	770	1337	2,27
16	1,0	130	57	760	1367	2,27
19	1,0	131	63	762	1235	2,27
18	1,2	132	76	762	1244	2,27
17	1,7	142	123	760	1172	2,27

Das Wasserbad hatte Zimmertemperatur, sodass sich das Gas weder ausdehnte noch zusammenzog, wenn es gegen die Gelatine strömte. Trotzdem die Resultate nicht bei derselben Temperatur angestellt sind, so will ich dennoch ein Mittel darauf rechnen. Die Inconstanz der Werthe liegt einerseits an der schwer zu bestimmenden Schichtdicke und an der Veränderlichkeit der Gelatine an der Luft. Da die Luft des Zimmers nicht mit Wasserdampf gesättigt war, so gab die Gelatine während des Füllens des Apparates beständig Wasser ab und die Fläche musste immer von Zeit zu Zeit mit Wasser benetzt werden, um das verdunstete Wasser zu ersetzen.

Das Mittel für etwa 17° C wird:

$$v = 1271.$$

Absorptionsversuche.

Um die Diffusionscoefficienten K zu erhalten, muss ich die im vorigen Abschnitt angegebenen Volumina v dividiren durch die in der Volumeneinheit absorbierte Gasmenge, d. h. also durch den Absorptionscoefficienten α , denn man definiert:

$$K = \frac{v}{\alpha}$$

wo α für dieselbe Temperatur zu nehmen ist wie v . Ich durfte nun nicht ohne weiteres annehmen, dass die Absorptionscoefficienten für Gelatine dieselben seien wie für Wasser und ich musste mich deshalb durch Messungen überzeugen, inwieweit dies der Fall ist.

Bevor ich aber zu der Beschreibung dieser Versuche übergehe, muss ich noch eine andere Grösse, die bei der Berechnung der Absorption nothwendig war, nämlich die *Dampfspannung* angeben.

Zu deren Bestimmung wurde in einem Hoffmann'schen Dampfdichteapparat ein gutes Barometer aufgestellt. Jede Feuchtigkeit war sorgfältig vermieden worden. Ein Kathetometer wurde auf den Meniscus eingestellt und die Stellung abgelesen.

Ein kleines Stückchen frisch ausgekochter 20 procentiger Gelatine wurde unten eingeführt. Sowie dasselbe ins Vacuum kam, verursachte es ein Sinken des Barometers durch seine Dampftension. Der übliche Dampfmantel des Apparates diente als Wasserbad; er wurde mittels einer Wasserstrahlpumpe mit Wasser von verschiedenen Temperaturen gefüllt. Ein Thermometer, welches oben, unmittelbar neben dem Vacuum im Wasserbade befestigt war, zeigte die Temperatur an. Das Kathetometer wurde jedesmal auf den Meniscus eingestellt und die Differenz der Einstellungen gab direct die Tension an. Tensionsbestimmungen von anderen habe ich nicht gefunden, nur ist in einer Arbeit von Lüdeking¹⁾ erwähnt, dass die Tension der Gelatine wenige Millimeter weniger betrage, wie die des reinen Wassers. Aus der unten folgenden Tabelle geht sehr deutlich hervor, dass die Abweichungen der Spannung

1) Lüdeking, Wied. Ann. 35. p. 552. 1888.

von der des Wassers bei den niedrigen Temperaturen procentual viel grösser sind wie bei den höheren. Die Bestimmung musste so ausgeführt werden, dass man mit der Temperatur immer stieg, denn bei der Abkühlung wurde der condensirte Wasserdampf nicht sofort von der Gelatine aufgenommen.

In der Tabelle steht neben der Tension der Gelatine die des reinen Wassers.

Temperatur	Tension der Gelatine	Tension des Wassers
4,0°	4,43	6,097
8,0	5,74	8,017
9,5	6,74	8,865
16,5	10,34	13,972
22,6	16,14	20,389
26,0	20,74	25,288
32,6	30,30	35,359
36,0	39,54	44,158
43,0	62,80	64,310
48,2	77,94	84,034
53,0	102,64	106,655

Für die Feststellung der Absorptionscoefficienten konnte nicht dieselbe Methode für alle Gase angewendet werden, da dieselben ausserordentlich weit auseinander liegen. Für H_2S , CO_2 , N_2O und NH_3 wandte ich folgende einfache Methode an. Das betreffende Gas wurde in einer calibrirten Röhre über Quecksilber aufgefangen; Druck, Temperatur und Volumen genau bestimmt. Die Gelatine wurde durch kräftiges Kochen vollkommen luftfrei gemacht und dann in eine kleine, vor der Lampe geblasene Glaskugel eingefüllt, deren Volumen vorher durch Wägung mit Wasser bestimmt worden war. Bis zum Gebrauch blieben die mit Gelatine gefüllten Glaskugeln unter Quecksilber oder zugeschmolzen aufbewahrt. Beim Gebrauch wurde die Glaskugel zerbrochen und die Gelatinekegel sofort in das Gas hineingebracht. Durch die Absorption stieg das Quecksilber in der Röhre und erreichte bei jeder Temperatur ein Maximum. Die verschwundene Gasmenge war von der Gelatine aufgenommen. Kannte man also Gelatinevolumen und verschwundenes Gasvolumen, so war der Absorptionscoefficient

ohne weiteres berechenbar. Da nun aber die Absorption nur durch Verbreitung vor sich ging, so dauerte es längere Zeit, bis die Kugel gleichmässig gesättigt war. Alle Temperatur- und Druckschwankungen brachten Aenderungen im Sättigungsgrade hervor, welche sich ebenfalls nur langsam wieder ausglich und deshalb war es nicht möglich, eine grosse Genauigkeit zu erzielen.

Kohlensäure.

Reducirtes Gasvolumen			
vor der Absorption v_1	nach der Absorption v_2	Temperatur t	Druck p
149,6 cm ³	144,2	bei 20,9°	651
	143,3	16,0	638
	141,2	2,9	629

Der Druck, unter dem das Gas steht, ist gleich dem Barometerstand vermindert um die Niveaudifferenz des Quecksilbers innen und aussen und der Tension der Gelatine bei der betreffenden Temperatur. Der Absorptionscoefficient α berechnet sich nach der Formel:

$$\alpha = \frac{v_1 - v_2}{\text{Gelatinevolumen}} \cdot \frac{760}{p},$$

denn die Absorption ist proportional dem Druck.

Das Volumen der Gelatine war 6,10 cm³

$\alpha_{2,9} = 1,633$, nach Bunsen für H₂O = 1,5866

$\alpha_{16,0} = 1,192$, „ „ „ H₂O = 0,9753

$\alpha_{20,9} = 1,033$, „ „ „ H₂O = 0,8992

Die Indices bezeichnen die Temperatur.

Zum Vergleich setze ich daneben die von Bunsen bestimmten Werthe für Wasser.

Die Absorption scheint in der Gelatine etwas grösser zu sein, jedoch ist der Unterschied nicht sehr bedeutend.¹⁾

1) Es sei übrigens noch bemerkt, dass die Bunsen'schen Zahlen meist kleiner sind wie die von anderen gefundenen, z. B. von Setschenow für CO₂ oder von Raoult für NH₃. Allein ich nehme die Bunsen'schen, weil Hüfner dieselben zur Prüfung der Exner'schen Regel eingesetzt hat.

Stickoxydul.

Die Bestimmung wurde vollkommen analog ausgeführt.

Reducirtes Gasvolumen:			
vor der Abs. v_1	nach der Abs. v_2	Temp.	Druck
172,5	165,5	17°	715

Das Gelatinevolumen = 8,4 cm³:

$$\alpha_{17} = 0,772, \text{ nach Bunsen} = 0,7306.$$

Die Uebereinstimmung mit der Zahl von Bunsen ist sehr gut.

Schwefelwasserstoff.

Reducirtes Gasvolumen			
vor der Absorption	nach der Absorption	t	p
168,7	153,2	18,4	701
	151,4	6,6	691

Gelatinevolumen = 5,4 cm³.

$$\alpha_{6,6} = 3,52, \text{ nach Bunsen} = 3,88$$

$$\alpha_{18,4} = 3,05, \text{ „ „ „} = 3,03$$

Auch hier liegen die Abweichungen in den Fehlergrenzen.

Ammoniak.

Wurde eine Gelatinekuugel in Ammoniak hineingebracht, so wurde durch die Absorption soviel Wärme frei, dass die Gelatine flüssig wurde, an der Wand fest klebte und von dem aufsteigenden Quecksilber überdeckt wurde. Um dem vorzubeugen, wurde die Glaskugel bloss zerbrochen, aber nicht von der Gelatine losgelöst; es wurden nur kleine Glassplitterchen herausgenommen, sodass das Gas nur eine minimale Angriffsfläche hatte und die Lösungswärme nicht genügte, die Gelatine zu schmelzen. Die zwei Bestimmungen ergaben:

Reducirtes Gasvolumen			
vor der Absorption	nach der Absorption	Temperatur	Druck
335,3	73,1	17°	560
187,1	92,0	17	580

Bei der ersten Bestimmung betrug das Volumen der Gelatine $0,513 \text{ cm}^3$, bei der zweiten $0,187$.

$$\alpha_{17} = 693$$

$$\alpha_{17} = 666$$

Mittel $\alpha_{17} = 680$, nach Bunsen $696,6$.

Wasserstoff und Sauerstoff sind in solch geringem Maasse löslich, dass es nicht möglich war, die Absorption auf die nämliche Art zu bestimmen, denn die Beobachtungsfehler würden mindestens in derselben Grössenordnung liegen, wie die absorbirten Mengen. Mit grösseren Gelatinemengen kann auch nicht gearbeitet werden, da die Verbreitung zu langsam vor sich geht und Gleichgewicht im Sättigungszustand erst nach sehr langer Zeit eintreten würde. Ich suchte deshalb eine andere Methode.

Fig. 3a.

Ich bemerke gleich im voraus, dass die Resultate nicht zu meiner Befriedigung ausgefallen sind, dass es mir aber wenigstens für Sauerstoff gelungen ist, die Grössenordnung der Absorption festzustellen. Der Apparat, der dazu diente, ist in Fig. 4 schematisch dargestellt; ein Glasgefäss A von circa 50 cm^3 Inhalt ist durch einen weiten Schliff s_1 und einen weitgebohrten Hahn H_1 mit der Kugel K verbunden. Von den beiden mit Hähnen verschliessbaren Ansätzen a_1 und a_2

endigt der letztere in einem Schliff s_2 , in den eine Capillare eingeschliffen ist. Der Inhalt der Kugel und des Gefässes ist durch Auswägen mit Quecksilber bestimmt worden; die Capillare ist dem Volumen nach calibriert. Nachdem die Kugel mit ausgekochter Gelatine gefüllt und durch den Hahn H_1 von dem übrigen Gefäss abgesperrt ist, wird das Gefäss mit Sauerstoff gefüllt und darauf in ein grosses Wasserbad gestellt. Der Quecksilberfaden in der Capillaren wird eine bestimmte Stellung einnehmen. Ist Temperatur und Barometer bekannt, so kann das Volumen auf 0° und 760 mm reducirt werden. Hierauf wird die Capillare durch H_3 abgeschlossen und H_1 geöffnet. Die Gallerte wird erwärmt, bis sie flüssig ist und durch Schütteln in dem ganzen Gefäss vertheilt, um eine grosse Oberfläche herzustellen. Ist das Gefäss wieder einige Zeit genau in derselben Lage wie früher im Wasserbade eingetaucht, so öffnet man den Hahn H_3 abermals und liest die Stellung ab. Die Differenz der beiden Volumina ist die absorbirte Gasmenge. Rechnet man dieselbe nach dem Henry-Dalton'schen Gesetze auf 1 Atm. um und dividirt sie durch das Gelatinevolumen, so erhält man den Absorptionscoefficienten.

Die praktische Ausführung der Versuche bietet einige Schwierigkeiten. Einmal muss die Gelatine vollkommen luftfrei eingeführt werden. Sie wurde deshalb heiss eingefüllt und in der Kugel zum Sieden erhitzt, darauf durch den Hahn abgeschlossen. Bei der Abkühlung zieht sich die Gelatine zusammen und erzeugt in der Kugel einen kleinen luftleeren Raum, dessen Volumen nur geschätzt werden kann. Ferner sind die Volumenänderungen durch Temperatur und Barometerschwankungen gross gegen die verschwindende Gasmenge. Ein bedenklicher Nachtheil ist auch die grosse Trägheit, mit der sich der Quecksilberfaden einstellte; er folgte den kleinen Volumenänderungen nicht immer. Ich suchte ihn durch Blasen von aussen immer so hoch zu stellen wie nur möglich und machte dann die Ablesung. Eine andere leichtflüssige, benetzende Sperrflüssigkeit wagte ich wegen unbekannter Absorptionsverhältnisse nicht zu nehmen. Von den gemachten Bestimmungen theile ich nur die letzten fünf mit, wobei ich die genannten Fehler so gut wie möglich vermieden zu haben glaube.

Reducirtes Gasvolumen				
vor der Absorption	nach der Absorption	Absorbirte Menge	Temperatur	Druck
51,97	51,59	0,38	14,0°	752
51,97	51,68	0,29	15,4	754
51,97	51,85	0,12	16,0	755
50,66	50,39	0,27	19,0	737
50,69	50,46	0,23	18,0	730

Das Gelatinevolumen beträgt 7,1 cm³.

Rechne ich hieraus die α aus, so finde ich:

$$\begin{array}{ll} \alpha = 0,054 & \alpha = 0,039 \\ \alpha = 0,041 & \alpha = 0,034 \\ \alpha = 0,014 & \end{array}$$

Berechne ich, abgesehen von der Temperatur, hieraus ein Mittel, so finde ich:

$$\alpha = 0,0364, \text{ nach Bunsen } 0,0294 \text{ g. für } 16^\circ.$$

Der Mittelwerth zeigt doch annähernd Uebereinstimmung mit dem Bunsen'schen.

Die Versuche mit Wasserstoff ergeben einen noch kleineren Werth; jedoch muss die Methode noch umgeändert werden, um zahlenmässig die Absorption verfolgen zu können. Mit diesem Apparat müsste ich die Hundertstel Cubikcentimeter mit Sicherheit erhalten, um nur etwa 10 Proc. Genauigkeit zu erhalten, was bei den genannten Fehlerquellen nicht möglich ist.

Ich lasse hier noch die gefundenen Absorptionscoefficienten zusammengestellt folgen. Der Index von α bedeutet die Temperaturen.

CO ₂	$\alpha_{2,9} = 1,633$	$\alpha_{16} = 1,192$	$\alpha_{20,9} = 1,033$
N ₂ O		$\alpha_{17} = 0,772$	
H ₂ S	$\alpha_{6,1} = 3,52$	$\alpha_{18} = 3,05$	
NH ₃		$\alpha_{17} = 680$	
O ₂		$\alpha_{16} = 0,0364$	

Das Ergebniss ist, dass die Absorption der Gase in Gelatine jedenfalls nur sehr wenig verschiedeu ist von der in reinem Wasser.

**Berechnung der Diffusionscoefficienten und Vergleich
mit den früheren Resultaten.**

Nachdem nun sowohl die Diffusionsmengen als auch die Absorption bestimmt waren, so konnte ich die Diffusionscoefficienten K berechnen:

$$K = \frac{v}{\alpha}.$$

Ich setze hier für α die von Bunsen gefundenen Werthe ein, da wir ja gesehen haben, dass die Abweichungen in Gelatine kaum über die Beobachtungsfehler hinausreichen.

Kohlensäure.

$$\begin{aligned} v_{15} &= 0,845 & v_0 &= 1,383 \\ \alpha_{15} &= 1,0020 & \alpha_0 &= 1,7967 \end{aligned}$$

$$K_{15} = \frac{0,845}{1,0020} = 0,843 \quad K_0 = \frac{1,383}{1,797} = 0,770.$$

Stickoxydul.

$$v_{14^0} = 0,509 \quad \alpha_{14^0} = 0,8034$$

$$K_{14^0} = \frac{0,509}{0,8034} = 0,634.$$

Wasserstoff.

$$v_{14} = 0,0565 \quad \alpha_{24} = 0,01918^1)$$

$$K_{14} = \frac{0,0565}{0,01918} = 2,95.$$

Schwefelwasserstoff.

$$v_{15,5} = 3,96 \quad \alpha_{15,5} = 3,1988$$

$$K_{15,5} = \frac{3,96}{3,1988} = 1,24.$$

Ammoniak.

$$v_{17} = 1271 \quad \alpha_{17} = 697$$

$$K_{17} = \frac{1271}{697} = 1,594.$$

Sauerstoff.

$$v_{14} = 0,230 \quad \alpha_{14} = 0,03034$$

$$K_{14} = \frac{0,230}{0,0303} = 7,58.$$

Um nun die Exner'sche Regel zu prüfen, wonach sich die Diffusionscoefficienten umgekehrt verhalten wie die Quadratwurzeln aus den Dichten, stelle ich die Zahlen so zusammen,

1) Timofejew, Zeitschr. f. physik. Chem. 6. p. 141. 1890.

dass ich aus dem gefundenen Werthe K für Kohlensäure und den bekannten Gasdichten die Coefficienten der anderen berechne. Es ist dann $K_x = K_{\text{CO}_2} \sqrt{(d_{\text{CO}_2}/d_x)}$. Die experimentell gefundenen Werthe setze ich daneben.

	Dichte d	$\frac{1}{2} \log d$	berechnet k	gefunden k
CO ₂	1,5290	0,0922	—	0,845
N ₂ O	1,614	0,1039	0,821	0,634
H	0,06926	9,4203—10	3,97	2,95
H ₂ S	1,1912	0,0379	0,956	1,24
NH ₃	0,5901	9,8855—10	1,358	1,59
O ₂	1,1056	0,0218	0,992	7,58

Wie man sofort sieht, kann von einer vollkommenen Uebereinstimmung nicht die Rede sein. Die Abweichungen überschreiten die Beobachtungsfehler. Abgesehen von O₂ lässt sich hingegen nicht bestreiten, dass eine Annäherung an das Gesetz vorhanden ist. Jedenfalls bildet das specifische Gewicht einen Hauptfactor für die Verbreitungsgeschwindigkeit, aber offenbar ist es nicht der einzige; die Diffusionsgeschwindigkeit scheint noch von anderen Factoren abhängig zu sein.

Auffallend ist der grosse Werth für Sauerstoff. Schon gleich bei den Vorversuchen waren mir die relativ grossen Diffusionsmengen des Sauerstoffs aufgefallen und bei meinen Hauptversuchen bestätigte es sich. Gilt die Exner'sche Regel, so müsste durch dieselbe Schicht in gleicher Zeit mehr H₂ wie O₂ wandern; ich fand das Gegentheil. Um mich davon aber noch weiter zu überzeugen, füllte ich in meinen Apparat unten Sauerstoff und oben Wasserstoff ein und überliess den Apparat sich selbst. Nach drei Tagen hatte sich eine Druckdifferenz von ca. 3 cm herausgebildet, sodass bei H₂ der Ueberdruck herrschte; es war also mehr Sauerstoff wie Wasserstoff diffundirt. Es liegt aber noch eine andere Möglichkeit vor, dass nämlich der Sauerstoff auf die Gelatine chemisch wirkt und dieselbe langsam oxydirt; dann aber misst man in dem Apparate nicht die diffundirte Menge, sondern die chemisch verbrauchte noch dazu. Mit Recht wird man einwenden, dass sich diese Erscheinung bei der Absorption auch zeigen müsste. Ich habe thatsächlich auch eine etwas

grössere Löslichkeit gefunden wie Bunsen für Wasser; würden die Versuche auf grössere Gelatinemassen und auf längere Zeit ausgedehnt, so müsste man den scheinbaren Absorptionscoefficienten beständig wachsend finden. Ich hoffe diese Versuche noch anstellen zu können.

Aehnliches ist übrigens für Sauerstoff in Kautschuk beobachtet worden; die Absorption soll eine andauernde sein und der Sauerstoff zur langsamen Oxydation des Kautschuks verbraucht werden.

Es bleibt mir nun noch übrig, meine Resultate mit denen früherer Beobachter zu vergleichen, soweit es möglich ist. F. Exner konnte die Diffusionscoefficienten nicht absolut bestimmen, da er seine Schichtdicke nicht kannte, er fand nur die sich austauschenden Volumina. Er nimmt nun als Einheit Luft an und vergleicht alle Gase mit Luft.¹⁾ Ich rechne seine Zahlen so um, dass ich CO₂ als Einheit setze und angebe, welches Volumen eines Gases durch eine Fläche diffundirt, wenn ein Kohlensäurevolumen durch dieselbe Fläche wandert. Aus den Beobachtungen von Hüfner lassen sich die Zahlen auch ohne weiteres finden; ich stelle sie in folgender Tabelle zusammen.

	Exner	Hüfner	Hagenbach
$\frac{\text{NH}_3}{\text{CO}_2}$	976	8870 ²⁾	1503
$\frac{\text{H}_2\text{S}}{\text{CO}_2}$	3,50		4,35
$\frac{\text{O}_2}{\text{CO}_2}$	0,0413	0,0367	0,272
$\frac{\text{H}}{\text{CO}_2}$	0,0800	0,0598	0,0668
$\frac{\text{N}_2\text{O}}{\text{CO}_2}$		0,765	0,602
	Seifenwasser	reines Wasser	Gelatine

1) Mit Luft habe ich keine Versuche angestellt, denn lässt man Luft durch eine Flüssigkeitsschicht passiren, so tritt auf der anderen Seite nicht Luft, sondern ein anderes Gemisch aus, was die Versuche sehr complicirt.

2) J. Müller, Wied. Ann. 43. p. 554. 1891.

Sehr auffallend sind die überaus grossen Differenzen für NH_3 . Der Werth von Müller giebt einen von dem Exner'schen Gesetze weit abweichenden Werth (15 statt 2,2), während meiner nur wenig abweicht; allerdings ist die Abweichung in demselben Sinne.

Die Diffusionscoefficienten für Gelatine sind (abgesehen von O_2) alle kleiner wie für reines Wasser. Die Gelatine bietet also einen etwas grösseren Widerstand gegen die diffundirenden Molecüle und zwar im Durchschnitt den rund 1,5 fachen bei 20 proc. Gelatine.

Die *Hauptergebnisse* lassen sich folgendermaassen kurz zusammenfassen:

Die *Dampfension* der Gelatine ist, absolut genommen, wenig verschieden von der Spannung des Wasserdampfes. Procentual sind die Abweichungen bei den niederen Temperaturen grösser.

Die *Absorption* der Gase, Kohlensäure, Stickoxydul, Schwefelwasserstoff, Ammoniak, Sauerstoff und Wasserstoff ist kaum merklich verschieden in Gelatine von dem Wasser.

Für die eben genannten Gase wurden auch die *Diffusionscoefficienten* bestimmt und sämmtlich kleiner gefunden für Gelatine wie für reines Wasser, ausgenommen für Sauerstoff, das (vielleicht nur scheinbar) viel rascher diffundirt.

Die *Exner'sche Regel*, wonach sich die sich austauschenden Gasvolumina verhalten wie ihre Absorptionscoefficienten und umgekehrt wie die Quadratwurzeln aus den Dichten, bestätigt sich nur annähernd. Die Abweichungen sind beträchtliche.

Bonn, Physikalisches Institut.

(Eingegangen 10. Juni 1898.)